

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-245458

(43)Date of publication of application : 01.11.1991

(51)Int.Cl.

H01M 4/02
C01B 31/02
H01M 10/40

(21)Application number : 02-038343

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 21.02.1990

(72)Inventor : KOMARU TOKUO
AZUMA HIDETO
NISHI MIO

(54) CARBONACEOUS MATERIAL, MANUFACTURE THEREOF, AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY USING THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To increase a doping quantity to lithium and, applying to a negative electrode, to increase charging/discharging capacity by adding a specific quantity of a boron compound when an organic material is carbonized into a carbonaceous material.

CONSTITUTION: An organic high molecular compound such as a phenol resin, an acrylic resin and the like is used for an organic material, and a boron oxide, boron and the like are used for a boron compound. The boron compound in a state of aqueous solution is added to a system of reaction for carbonization of an organic compound to make a boron content of the carbonized organic material 0.1-2.0 weight percent. When the boron compound content is less than this range, a doping quantity to lithium can not be effectively increased, while more content thereof increases internal resistance. The doping quantity to lithium is thereby increased and application to a negative electrode increases charging/discharging capacity.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-245458

⑬ Int.Cl.⁵

H 01 M 4/02
C 01 B 31/02
H 01 M 10/40

識別記号

1 0 1

D
Z
Z

庁内整理番号

8939-4K
6345-4G
8939-4K

⑭ 公開 平成3年(1991)11月1日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全7頁)

⑮ 発明の名称 炭素質材料およびその製造方法ならびにこれを用いた非水電解液電池

⑯ 特 願 平2-38343

⑰ 出 願 平2(1990)2月21日

⑱ 発 明 者 小 丸 篤 雄 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1-1 株式会社ソニー・エナジー・テック郡山工場内
⑲ 発 明 者 東 秀 人 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
⑲ 発 明 者 西 美 緒 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
⑳ 出 願 人 ソニー株式会社 東京都品川区北品川6丁目7番35号
㉑ 代 理 人 弁理士 小 池 晃 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

炭素質材料およびその製造方法ならびにこれを用いた非水電解液電池

2. 特許請求の範囲

- (1) 有機材料が炭素化されてなり、ホウ素を0.1～2.0重量%含有することを特徴とする炭素質材料。
- (2) 有機材料もしくは炭素質材料に対し、ホウ素換算で0.15～2.5重量%のホウ素化合物を添加し、炭素化することを特徴とする炭素質材料の製造方法。
- (3) 有機材料が炭素化されホウ素を0.1～2.0重量%含有してなる炭素質材料を負極とし、リチウムを含んだ正極と非水電解液とを有してなる非水電解液電池。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、リチウムをドーブ・脱ドーブする炭素質材料及びその製造方法に関するものであり、さらにはかかる炭素質材料を負極とする非水電解液電池に関するものである。

〔発明の概要〕

本発明は、有機材料を炭素化して炭素質材料とする際に、ホウ素化合物を添加することでリチウムに対するドーブ量の大きな炭素質材料となし、これを負極に用いて充放電容量が大きな非水電解液電池を提供しようとするものである。

〔従来の技術〕

電子機器の小型化に伴い、電池の高エネルギー密度化が要求されており、かかる要求に応えるべく種々の新しい二次電池の提案がなされている。その一つに、リチウムを用いた非水電解液電池があり、実用化に向けて研究が活発に行われている。しかしながら、かかる非水電解液電池の実用化

に際しては、負極に金属リチウムを用いていることに伴う次のような欠点が特に問題となっている。

すなわち、

- ①充電に5～10時間を必要とし、急速充電性に劣ること、
 - ②サイクル寿命が短いこと、
- 等である。

これらはいずれもリチウム自身に起因するもので、充放電の繰り返しに伴うリチウム負極の形態変化、デンドライト（樹状結晶）の形成、リチウムの不動態化等がその原因とされている。

上記問題を解決する一手法として、負極に金属リチウムを単体で用いるのではなく、炭素質材料にドーピングさせて用いることが提案されている。これは、リチウムの炭素層間化合物が電気化学的に容易に形成できることを利用したものであり、例えば炭素質材料を負極として非水電解液中で充電を行うと、正極中のリチウムは電気化学的に負極炭素の層間にドーピングされる。そして、リチウムをドーピングした炭素質材料は、リチウム電極として作

用し、放電に伴ってリチウムは炭素層間から脱ドーピングされ、正極中に戻る。

〔発明が解決しようとする課題〕

ところで、このときの炭素質材料の単位重量当たりの電気容量は、リチウムのドーピング量によって決まる。したがって電池の充放電容量を大きくするためには、炭素質材料のリチウムに対するドーピング量を出来る限り理論最大容量に近づけることが必要である。たとえば、グラファイトにおいては炭素原子6個に対してリチウム原子1個がドーピングされた場合に理論最大容量が得られる。

従来、この種の電池の負極に用いられる炭素質材料としては、例えば特開昭62-122066号公報、あるいは特開昭62-90863号公報などに記載されるように、有機材料を炭素化して得られる炭素質材料が知られている。

しかしながら、これまでの炭素質材料では、リチウムのドーピング量が不十分で、理論値の半分程度の容量しか得られないのが実情である。

そこで本発明は、前述の従来の実情に鑑みて提案されるものであって、リチウムのドーピング量の大きな炭素質材料およびその製造方法を開発することを目的とし、これにより充放電容量が大きく、サイクル寿命特性に優れた非水電解液電池を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者等は、前述の目的を達成せんものと鋭意検討を重ねた結果、炭素化に際してホウ素化合物を添加することが得られる炭素質材料のリチウムに対するドーピング量を大きくする上で非常に有効であることを見出した。本発明はかかる知見にもとづいて完成されたものである。

すなわち、本発明の炭素質材料は、有機材料が炭素化されてなり、ホウ素を0.1～2.0重量%含有することを特徴とするものである。

また、本発明の炭素質材料の製造方法は、有機材料もしくは炭素質材料に対し、ホウ素換算で0.15～2.5重量%のホウ素化合物を添加し、炭素化

することを特徴とするものである。

さらに、本発明の非水電解液電池は、有機材料が炭素化されホウ素を0.1～2.0重量%含有してなる炭素質材料を負極とし、リチウムを含んだ正極と非水電解液とを有してなることを特徴とするものである。

本発明の炭素質材料は、有機材料を焼成等の手法により炭素化して得られるものである。

出発原料となる有機材料としては、フェノール樹脂、アクリル樹脂、ハロゲン化ビニル樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセチレン、ポリ（ ρ -フェニレン）等の共役系樹脂、セルロース樹脂等、任意の有機高分子系化合物を使用することができる。

さらには、フルフリルアルコールあるいはフルフラールのホモポリマー、コポリマーよりなるフラン樹脂も好適である。具体的には、フルフリルアルコール、フルフリルアルコール+ジメチロール尿素、フルフリルアルコール+ホルムアルデヒド、フルフラール+フェノール、フルフラール+

ケトン類等よりなる重合体が挙げられる。このフ
ラン樹脂を炭素化した炭素質材料は、(002)
面の面間隔 d_{002} が3.70Å以上であり、示差熱
分析(DTA)において700℃以上に発熱ピー
クを持たず、電池の負極材として非常に良好な特
性を示す。

その他、ナフタレン、フェナントレン、アント
ラセン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、ナ
フタセン、ピセン、ペリレン、ペンタフェン、ペ
ンタセン等の縮合多環炭化水素化合物、その誘導
体(例えば前記各化合物のカルボン酸、カルボン
酸無水物、カルボン酸イミド等)、前記各化合物
の混合物を主成分とする各種ピッチ、インドール、
イソインドール、キノホウ素、イソキノホウ素、
キノキサホウ素、フトラジン、カルバゾール、ア
クリジン、フェナジン、フェナントリジン等の縮
合複素環化合物、その誘導体等も使用可能である。

これら有機材料を焼成する等の手法により熱処
理して炭素化する。炭素化温度は出発原料によっ
ても異なるが、通常は500~3000℃とされる。

ウ酸を添加した場合のホウ素仕込み量と焼成体中
に残存するホウ素の量との関係を示す。ホウ素の
残存量は、誘導結合型プラズマ発光分光分析によ
り定量した。また、ホウ素の仕込み量は、ホウ酸
の添加量から換算したものである。これより、ホ
ウ素残存量はホウ素仕込み量にはほぼ比例して増大
していることがわかる。

第2図には、かかる焼成体を負極とした電池に
おける連続充放電可能電気量のホウ素仕込み量に
よる変化を示す。これより、焼成に際してのホウ
素の添加は充放電容量を増大させる上で有効であ
るが、その変化のパターンには極大値が存在する
ことがわかる。つまり、負極に残存するホウ素量
は多いほど好ましいとは一概に言えないのである。

一般に、炭素質材料中の炭素原子がホウ素原子
に置換されると電気伝導度が低下すると考えられ
ている。そこで、ホウ素仕込み量と電池の内部抵
抗との関係を調べたところ、第3図に示すように、
内部抵抗はホウ素仕込み量の増大にともなって増
大していた。

本発明においては、この炭素化の際にホウ素化
合物を添加することで、得られる炭素質材料のリ
チウムに対するドーブ量を大きなものとする。

ホウ素化合物としては、二酸化二ホウ素、三酸
化二ホウ素(いわゆる酸化ホウ素)、三酸化四ホ
ウ素、五酸化四ホウ素等のホウ素の酸化物や、オ
ルトホウ酸(いわゆるホウ酸)、メタホウ酸、四
ホウ酸、次ホウ酸等のホウ素のオキソ酸およびそ
の塩等が挙げられる。これらのホウ素化合物は、
いずれも水溶液の状態で炭素化のための反応系に
添加することができる。

本発明では、有機材料の炭素化の際に添加され
るホウ素化合物の添加量はこれら有機材料もしくは
炭素質材料に対してホウ素換算で0.15~2.5重
量%、また炭素質材料中のホウ素の含量は0.1~
2.0重量%とする。これらの範囲は、本発明者ら
が行った次のような予備実験にもとづいて決定さ
れたものである。

まず第1図に、ポリフルフリルアルコール樹脂
(無水マレイン酸触媒)焼成体の焼成に際してホ

したがって、ホウ素の仕込み量および残存量は
電池の実用性能を考慮して最適範囲に規定される
必要があり、上述の範囲が決定された。ホウ素化
合物の添加量が前記範囲よりも少なく、その結果
として炭素質材料中のホウ素の割合が少なくなり
すぎると、リチウムのドーブ量を効果的に増大さ
せることができない。逆に、ホウ素化合物の添加
量が前記の範囲よりも多く、その結果として炭素
質材料中のホウ素の割合が多くなりすぎると、内
部抵抗が増大する他、リチウムのドーブに実質的
に関与する炭素質材料の割合を減少させる虞れが
ある。

前述の炭素質材料を非水電解液電池の負極とす
る場合、正極材料としては十分な量のリチウムを
含んだ材料を使用することが好ましく、一般式
 $LiMO_2$ (ただし、MはCo, Niの少なくとも
1種を表す。)で表される複合金属酸化物やリ
チウムを含んだ層間化合物等が使用される。特に
 $LiCoO_2$ や $LiCo_{0.9}Ni_{0.1}O_2$ 等を使用
した場合に良好な特性が発揮される。

(4)

非水電解液は、有機溶媒と電解質を適宜組み合わせるが、これら有機溶媒や電解質としてはこの種の電池に用いられるものであればいずれも使用可能である。

例示するならば、有機溶媒としてはプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、アニソール等である。

電解質としては、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 LiCl 、 LiBr 等が挙げられる。

(作用)

有機材料を炭素化して炭素質材料とする際に、

溶解した水溶液を加えた。

この混合物を窒素気流中で500℃、5時間保持して炭化した後、1200℃に昇温し1時間熱処理した。このようにして得られた炭素質材料の特性は、(002)面間距離3.75Å、真密度1.55g/cm³、DTAにおける発熱ピーク595℃、ホウ素含量0.45重量%であった。

次に、上記炭素質材料を用いてコイン型の非水電解液電池を構成した。

先ず、上記炭素質材料を乳鉢にて粉砕した後、篩により分級し、390メッシュ以下のものを採取した。

分級した炭素質材料1gに結合剤としてポリフッ化ビニリデン100mgを加え、ジメチルホルムアミドを用いてペースト状とし、これをステンレス製の網に塗布して5t/cm²の圧力で圧着した。これを適当な形に打ち抜き、負極とした。

正極は、活物質として $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を用い、次のようにして作成した。

$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 9.1gにグラファイト

ホウ酸等のホウ素化合物を添加しておく、リチウムのドーパ量が大きなものとなり、脱ドーパ量/ドーパ量で表される充放電効率も大きなものとなる。

このリチウムのドーパ量が大きな炭素質材料を非水電解質電池の負極とすると、充放電容量が拡大され、充放電操作の繰り返しによる劣化も抑えられる。

(実施例)

以下、本発明を具体的な実験結果にもとづいて説明する。

実施例1

フルフリルアルコール500g、無水マレイン酸1g、純水200gを混合し、湯浴上で2時間還流させて赤黒色の粘稠なポリマーを得た。

未反応アルコールおよび残留水を真空蒸留により除去した後、得られたポリマー100gに対してホウ酸5g(ホウ素換算で0.87g)を純水50gに

600mg、ポリ四フッ化エチレン300mgを加えて混合した後、その1gを取って成型型に入れ、2t/cm²の圧力でコンプレッション成形し、円盤状の正極とした。

以上の正極と負極を用い、電解液としてプロピレンカーボネートと1, 2-ジメトキシエタンの1:1(体積比)混合溶媒に LiClO_4 を1モル/lの割合で溶解した溶液を用い、さらにセレータとしてポリプロピレン不織布を用いてコイン型の電池を作成した。このとき、両極における活物質の使用量は、電気化学当量で比較した場合に正極が負極に対して十分に大きくなるように設定し、したがって電池容量が負極規制となるようにした。

この電池について充放電サイクル試験を行った。充電および放電は共に0.53mA/cm²の定電流で行い、放電終止電圧は1.5Vとした。ここで、充電量を380mAh/g(ただし、炭素質材料1g当たりの充電量。以下同じ。)として充放電サイクル試験を行った結果を第4図に示す。図中、

縦軸は放電容量 (mA H/g)、横軸はサイクル回数 (回) を表し、本実施例の結果は曲線 I で表す。この結果からも明らかなように、本実施例にかかる電池は90サイクルを経た後でも安定して高い放電容量を維持しており、グラファイトを負極とした場合の理論最大容量 (372 mA H/g) と同等以上の充電量にて充放電が可能であることがわかる。

また、第5図には充電量を 380 mA H/g とした場合の放電曲線を示す。図中、縦軸は放電電圧 (V)、横軸は放電容量 (mA H/g) を表し、本実施例の結果は実線で表す。この際の充放電効率は98.3%と極めて良好であった。

比較例1

実施例1と同様にしてポリマーを得た後、ホウ酸水溶液を加えずに熱処理を施し、炭素質材料を得た。

この炭素質材料を用いて実施例1と同様の電池を作成し、同様の条件で充放電サイクル試験を行

った。610℃、ホウ素含量0.45重量%であった。

上記炭素質材料を用いて、実施例1と同様の電池を作成した。

様々な充放電量で充放電サイクル試験を行った結果、 380 mA H/g という高い充電量においても安定した充放電を行えることが判明した。

充電量を 380 mA H/g とした場合の放電曲線を第6図に実線で示す。このときの充放電効率は98.5%であった。

比較例2

ポリ-p-フェニレンテレフタルアミド繊維にホウ酸を加えないこと以外は実施例2と全く同様にして電池を作成し、様々な充電量で充放電サイクル試験を行った。

その結果、安定した充放電が行われるのは充電量が 360 mA H/g 程度までの場合に限ることがわかった。

充電量を 360 mA H/g とした場合の放電曲線を前述の第6図に破線で示す。このときの充放電

効率は97.0%であった。ただし、充電量は320、350、380 mA H/g と変化させた。結果を前述の第4図に併せて示す。図中、曲線IIは充電量を 320 mA H/g とした場合、曲線IIIは 350 mA H/g 、曲線IVは 380 mA H/g とした場合にそれぞれ対応する。この結果、安定した充放電特性が得られるのは充電量がせいぜい 320 mA H/g と低い場合に限られることがわかった。

また、前述の第5図に充電量を 320 mA H/g とした場合の放電曲線を破線で示す。この際の充放電効率は97.0%であった。

実施例2

ポリ-p-フェニレンテレフタルアミド繊維10gを、ホウ酸500mg (ホウ素換算で87.5mg) を純水15gに溶解した溶液中で温潤させた後、窒素気流中、500℃で5時間保持して炭化させ、さらに1200℃まで昇温して1時間の熱処理を行った。このようにして得られた炭素質材料の特性は、真密度 1.35 g/cm^3 、DTAにおける発熱ピー

効率は98.0%であった。

以上の実施例および比較例から明らかなように、有機材料の炭化および熱処理を行う際にホウ素を共存させることで、従来より充放電容量の向上した炭素質材料が得られる。特に、各実施例において示されるように、出発原料を適切に選択すればグラファイトを負極とする場合の理論最大容量を上回る充放電容量を有する炭素質材料をも得ることができる。

以上、本発明を適用した具体的な実施例について説明したが、本発明がこれら実施例に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々の変更が可能である。

〔発明の効果〕

以上の説明からも明らかなように、本発明の炭素質材料はホウ素を含有することから、リチウムに対するドーブ量が大きな炭素質材料を提供することができる。

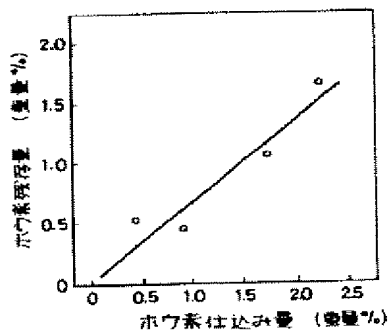
また、本発明の製造方法によれば、簡単な操作

で特性の優れた炭素質材料を製造することができ、特にリチウムのドーパ量や充放電効率（放ドーパ量／ドーパ量）の大きい炭素質材料を製造することが可能である。

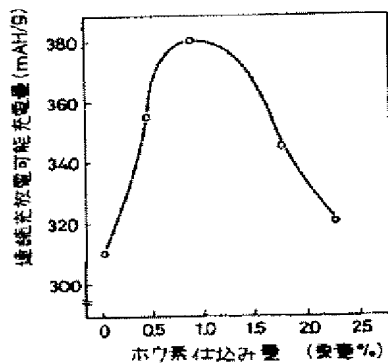
さらに本発明の非水電解液電池においては、リチウムのドーパ量や充放電効率の大きい炭素質材料を負極としているので、グラファイトを負極とする場合の理論最大容量をも上回る充放電容量を実現することができ、しかもサイクル特性や充放電効率に優れた電池を提供することが可能である。

4. 図面の簡単な説明

第1図はポリフルフリルアルコール樹脂の焼成時におけるホウ素仕込み量と得られる焼成体におけるホウ素残存量との関係を示す特性図である。第2図はポリフルフリルアルコール樹脂の焼成におけるホウ素仕込み量と得られる焼成体を負極とする電池の連続充放電可能電気量との関係を示す特性図である。第3図はホウ素仕込み量と得られる焼成体を負極とする電池の内部抵抗との関係を示す特性図である。



第1図

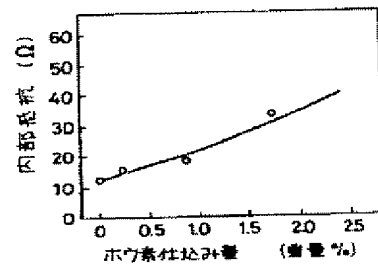


第2図

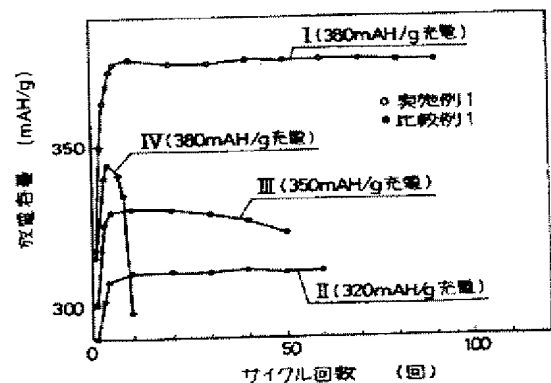
(6)

示す特性図である。第4図はポリフルフリルアルコール樹脂にホウ酸を添加して作成した炭素質材料を負極とした非水電解液二次電池の充放電サイクル特性をホウ酸を添加しないで作成した炭素質材料を負極とした電池のそれと比べて示す特性図である。第5図はポリフルフリルアルコール樹脂にホウ酸を添加して作成した炭素質材料を負極とした非水電解液二次電池の放電曲線をホウ酸を添加しないで作成した炭素質材料を負極とした電池のそれと比べて示す特性図である。第6図はポリ-p-フェニレンテレフタルアミド繊維にホウ酸を添加して作成した炭素質材料を負極とした非水電解液二次電池の放電曲線をホウ酸を添加しないで作成した炭素質材料を負極とした電池のそれと比べて示す特性図である。

特許出願人	ソニー株式会社
代理人	弁理士 小池 晃
同	田村 榮一
同	佐藤 勝



第3図



第4図